

④

INN. CT. A

C 23 36 915

④ BUNDSREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHER



PATENTAMT

DT 23 36 915 A1

Offenlegungsschrift 23 36 915

Aktensachen: P 23 36 915,3-43
Anmeldetag: 20. 7. 71
Offenlegungstag 11. 1. 72

④

Unveröffentlicht

④ ④ ④

④

Anmeldung

Neue Disazopigmente und Verfahren zur Herstellung und Verwendung

④

Anmelder

Fachwerke Hoechst AG, vormals Meister Lauck & Brüning,
6000 Frankfurt

④

Erfinder

Hunger, Klaus, Dipl. Chem (Dr. 621) Kelkheim, Wörfel, Richard,
6219 Oberhaf

Der Anmeldertrag gem. § 28b PatG ist gestellt

FAUBWERK: HÖCHST AG

✓ Ermaie M. Lister, Lucius & Brunning

ARRIVED 11 JUN 1944 200

2336915

Aktionsfahnen:

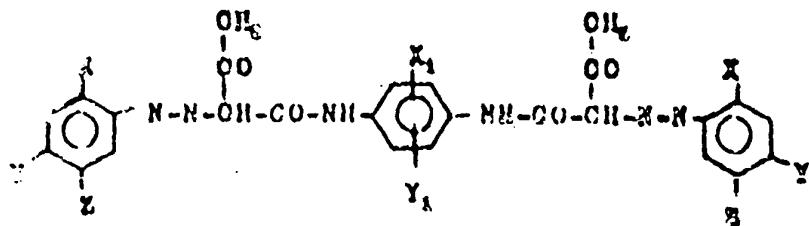
HOE 73/F 209

Datum: 19. Juli 1973

Dr. OT/PR

Neue Diagnosetechnik und Verfahren zur Herstellung und Verwendung

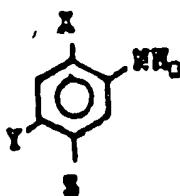
Es wurde gefunden, daß man zu neuen vertikalen Diagonalelementen der Formel



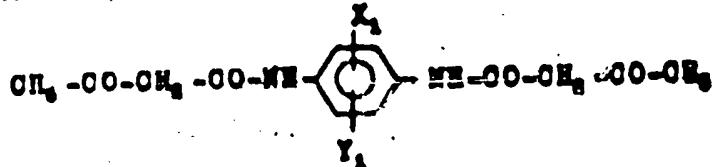
gekennzeichnet, worin X, Y und Z Wasserstoff, eine Nitrogruppe, eine Perfluoromethyl- oder Cyangruppe, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe zu enthalten und 1 bis 4 Kohlenstoffatome, zit der Bedingung, daß einer der Substituenten eine Nitrogruppe sein muß, und X_2 und Y_2 gleich

2023/0906

oder verschieden sein können und Wasserstoff, Halogen, die Methyl-, Trifluormethyl-, oder Cyangruppe und Aminocarbonyl oder Alkoxycarbonyl, enthaltend 1 bis 5 Kohlenstoffatome bedeuten, wenn man die Dianiloverbindung eines Amins der Formel

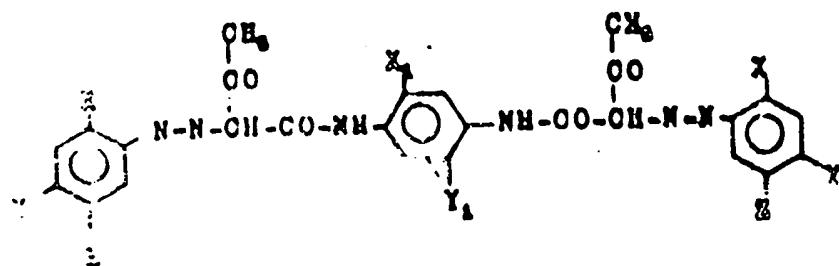


mit einem 1,4-Bisacetoacetylaminobenzol der Formel



im Molverhältnis 2 : 1 kuppelt.

Erwähnt sind Dianilpigmente der Formel



Werin X, Y, Z Wasserstoff, eine Nitro-, Methyl- oder Methoxygruppe, mit der Bedingung, daß mindestens einer der Substituenten eine Nitrogruppe sein muß, und X₁, Y₁ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Chlor- oder Methylgruppen bedeuten.

Als Beispiele von besonders wertvollen Dianilkomponenten seien genannt: o-Nitroanilin, p-Nitroanilin, 2-Nitro-4-methylanilin, 2-Nitro-4-methoxyanilin, 2-Methoxy-3-nitroanilin.

Die Kupplungskomponenten erhält man durch Reaktion von Diketonen der Acetessigsäure mit dem entsprechenden Phenylendiamin u. a. z. B. 1

1.4-Phenylendiamin
2-Chlor-1.4-phenylendiamin
2-Methyl-1.4-phenylendiamin
2-Trifluormethyl-1.4-phenylendiamin
2-Cyan-1.4-phenylendiamin
2-Carboxymethyl-1.4-phenylendiamin
2-Carbonamido-1.4-phenylendiamin
2,5-Dichlor-1.4-phenylendiamin
2,5-Dimethyl-1.4-phenylendiamin

Die Kupplungsreaktion kann in bekannter Weise durchgeführt werden, beispielsweise im wässrigen Medium, gegebenenfalls in Gegenwart nichtionogener, anionaktiver oder kationaktiver Dispergiermittel und/oder in Gegenwart organischer Lösungsmittel. Der Zusatz von Salzen von natürlichen oder synthetischen Harzen kann zur Erreichung einer optimalen Farbattraktivität von Nutzen sein.

Man kann die Kupplung aber auch in oder in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Alkoholen oder Dimethylformamid durchführen.

Zur Erzielung der vollen Farbattraktivität und einer besonders günstigen Kristallstruktur ist es häufig zweckmäßig, das Kupplungsgemisch einige Zeit zu erhitzen und es insbesondere einige Zeit auf Temperaturen über 100° zu bringen. Besonders reine und echte Färbungen erhält man mit den sogenannten Pigmenten, wenn man sie nach der Kupplung als feuchte Papiertücher oder als getrocknete Pulver einer Nachbehandlung mit organischen Lösungsmitteln wie Pyridin, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Alkoholen, Glykoli, Glykolmonoethyläther, Eisessig, Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder Nitrobenzol gegebenenfalls unter Druck bei erhöhter Temperatur unterwirft. In einigen Fällen gelingt die Behandlung in eine besonders günstige Kristallstruktur auch durch Erhitzen mit Wasser zum Kochen oder auf höhere Temperaturen unter Druck, gegebenenfalls unter Zusatz von Dispergiermitteln, was in gegebenenfalls unter Zusatz von organischen Lösungsmitteln, beispielsweise der vorstehend genannten Art.

Die neuen Disamopigmente eignen sich für die verschiedensten Pigmentapplikationen, beispielsweise zur Herstellung von Druckfarben, Lackfarben und Dispersionsanstrichfarben sowie zum Färben von Lösungen und Produkten aus Acetylcellulose, natürlichen Harzen und Kunstharzen, wie Polymerisations- oder Kondensationsharzen, wie beispielsweise Amino- oder Phenoplasten, sowie aus Polystyrol, Polyolefinen, wie beispielsweise Polyäthylen oder Polypropylen, Polymeriverbindungen, Polyvinylverbindungen, wie beispielsweise Polyvinylchlorid oder Polyvinylacetat, Polyester, Kautschuk, Cassin- oder Siliconharzen.

Die neuen Pigmente sind ferner geeignet für den Pigmentdruck auf Substraten, insbesondere Textilfasermaterialien oder anderen flächigen Gebilden wie beispielsweise Papier. Die Pigmente können auch für andere Anwendungszwecke, z. B. in fein verteilter Form, zu Färbungen von Kunststoffen aus Viskose oder Cellulosekthern bzw. - estern, Polyamiden, Polyurethanen, Polyglykoterephthalaten oder Polyacrylnitril in der Spinnmasse oder zum Färben von Papier verwendet werden.

Die erfundungsgemäßen Pigmente lassen sich in den genannten Medien auf Grund ihrer einzigartigen rheologischen Eigenschaften gut verarbeiten und weisen gute Licht-, Wetter- und Migrationseigenschaften auf. Sie erfreuen sich besonders durch reine Farbtöne und hervorragende Farbstärke aus. Gegen den Einfluß von Chemikalien, vor allem Lösungsmitteln, Säuren und Alkalien sind sie beständig.

Bezüglich bekannter nichtvergleichbaren Disamopigmenten ähnlicher Struktur, bei denen gleiche Kupplungskomponenten, jedoch solche substituierten Anteile als Disamokomponenten verwendet werden, die anstelle der Nitrogruppe andere Substituenten enthalten, unterscheiden sich die erfundungsgemäßen Pigmente durch eine wesentlich höhere Farbstärke aus.

Beispiel 1

152 g 3-Nitro-4-aminotoluol werden über Nacht mit 750 ml 15%iger Salzsäure verrührt. Dann kühlst man mit ca. 500 g Eis auf 0 - 5° C und dissoziiert mit 172 g 40%iger Natriumnitritlösung unter die Oberfläche. Die Diazoniumsalzlösung läßt man 30 Minuten nachröhren und gibt sie nach Klärung zur Suspension der Kupplungskomponente: Dazu werden 149 g 33%iger Natronlauge und 2000 g Wasser gelöst und auf eine Mischung von 3400 g Wasser, 2500 g Eis, 80 g Eisessig und 15 g einer 10%igen wässrigen Lösung eines Kondensationsproduktes aus Stearylalkohol und 25 Molen Acetylenoxid gegeben.

Während der Kupplung wird durch Zulauf von 2 n Natronlauge ein pH-Wert von 4,5 eingehalten. Man röhrt bei 20° C 30 Minuten nach, heist auf 55° C auf, stellt mit 150 g 30%iger Salzsäure den pH-Wert 7,0 ein und heist auf 95° C auf.

Man hält eine Stunde bei dieser Temperatur, kühlst durch Zulauf von 4000 g Wasser auf ca. 75° C ab, filtriert das Pigment ab und wäscht es salzfrei.

Nach Trocknung erhält man 305 g eines gelben Pigmentes.

Durch Nachbehandlung des Rohpigmentes in Chlorbenzol bei 120° innerhalb von 4 Stunden, wobei anschließend das Chlorbenzol durch Wasserdampfdestillation entfernt wird und das Pigment aus der wässrigen Lösung gefiltert, gewaschen und getrocknet wird, erhält man ein superstarkes dunkles Produkt mit weichem Korn und einem mittleren Gelbton.

Beispiel 2

Anstelle der Nachbehandlung des nach Beispiel 1 erhaltenen trockenen Rohpigmentes kann man auch den feuchten Preßkuchen einsetzen: Dazu werden 100 g 25%iger wässriger Preßkuchen mit 250 g Chlorbenzol verrührt und 4 Stunden im Rückfluß gekocht. Die Isolierung geschieht wie in Beispiel 1 beschrieben.

Anstelle Chlorbenzol können auch andere Lösungsmittel wie Isopropylbenzol, Dichlorbenzol (1 Stunde bei 130° C), Benz en Kuremethylenter (2 Stunden 130° C) oder Pyridin (3 Stunde 115° C) verwendet werden.

In der nachstehenden Tabelle sind weitere Beispiele von Disazopigmenten beschrieben, die durch Kupplung der disazierten aromatischen Amine (Dianinkomponente) der Kolonne I mit den Bis-acetoacetyl-Verbindungen der Diamine der Kolonne II erhalten werden. In Kolonne III ist der im Buchdruck (195ige Färbung) erhaltenen Farben angegeben.

Beispiel Nr.	Dianinkomponente I	Bisacetoacetyl-Verbindung des Diamins II	Färbung im Buchdruck III
3	o-Nitroanilin	1,4-Diaminobenzol	rotzichig-gelb
4	p-Nitroanilin	" "	gelb
5	2-Methoxy-4-nitroanilin	" "	rotz.-gelb
6	2-Methoxy-3-nitroanilin	" "	rotz.-gelb
7	3-Nitro-4-methoxyanilin	" "	gelbst.-orange
8	3-Methyl-4-nitroanilin	" "	gelb
9	2-Nitro-4-methoxyanilin	1,4-Diamino-2,5-dimethyl- benzol	gelbst.-orange
10	2-Methoxy-4-nitroanilin	1,4-Diamino-2,5-dimethylbenzol	orange
11	2-Nitro-4-methylanilin	1,4-Diamino-2-chlorbenzol	gelb
12	2-Nitro-4-methylanilin	1,4-Diamino-2-chlor-5-methyl- benzol	rotz.-g 1b
13	2-Nitro-4-methoxyanilin	1,4-Diamino-2-methylbenzol	rotz.-g 1b
14	2-Nitro-4-methylanilin	1,4-Diamino-2,5-dichlorbenzol	gelb
15	2-Nitro-4-trifluoromethyl- anilin	1,4-Diaminobenzol	gelb
16	2-Nitro-4-methylanilin	1,4-Diamino-2-trifluoromethyl- benzol	gelb
17	2-Nitro-4-cyananilin	1,4-Diaminobenzol	gelb
18	2,4-Dinitroanilin	1,4-Diamino-2-chlorbenzol	rotz.-gelb
19	2,5-Dinitro-6-methylanilin	1,4-Diaminobenzol	gelbst.-orange
20	2,4-Dinitro-6-methoxy- anilin	" "	gelbst.-orange
21	2-Nitro-4,6-dimethoxy- anilin	" "	rotz.-gelb
22	2-Nitro-3,5-dimethoxy- anilin	" "	rotz.-gelb
23	2-Methoxy-3-nitroanilin	1,4-Diamino-2-carboxymethoxy- benzol	gelb
24	2-Nitro-4-methylanilin	1,4-Diamino-2-carbonamide- benzol	gelb

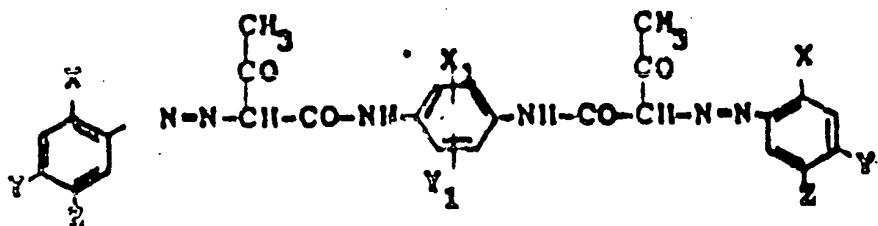
F-Hoechst, den 29. August 1973

HOE 73/F 209 (P 23 36 915.5)

Auf den Bescheid vom 26. Juli 1973

Neuer Anspruch 1:

Disazopigmente der Formel

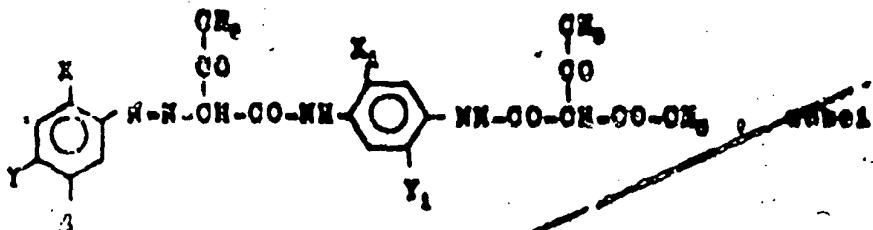


woin X, Y und Z Wasserstoff, eine Nitrogruppe, eine Trifluormethyl- oder Cyangruppe, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, mit der Bedingung, daß einer der Substituenten eine Nitrogruppe sein muß, und X₁ und Y₁ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Halogen, Methyl, Trifluormethyl, Cyan, Aminocarbonyl oder Alkoxy carbonyl, enthaltend 1 bis 8 Kohlenstoffatome, bedeuten.

609811/0904

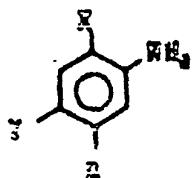
Patentansprüche

< 191. ang. v. 3.9.71 J. G. >

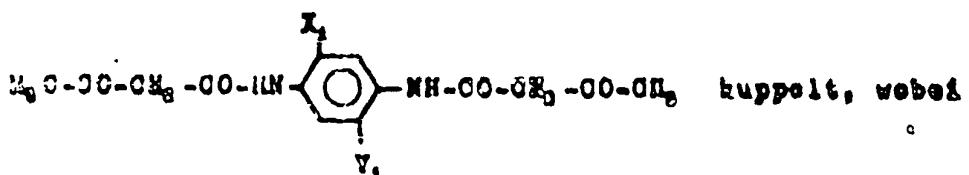


X, Y, Z Wasserstoff, eine Nitrogruppe, eine Trifluormethyl- oder Cyangruppe, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe enthaltend 1 - 4 Kohlenstoffatome, mit der Bedingung, daß einer der Substituenten eine Nitrogruppe sein muß, und X₁ und Y₁ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Halogen, Methoxy, Trifluormethyl- oder Cyan bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung der Disesopigmente gemäß Beispiel 1, dadurch gekennzeichnet, daß man diazierte aromatische Amine der Formel



wobei X, Y, Z die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit Kupplungskomponenten der Formel



X₁ und Y₁ sie im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pigmente im organischen Lösungsmittel herstellt kann.

4. Verfahren nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die erhaltenen Pigmente in einem organischen Lösungsmittel nachbehandelt.

5. Lacke, Lackbildner, Lösungen und Produkte aus Acetylcellulose, natürlichen Harzen oder Kunstharzen, Polystyrol, Polyclofinen, Polyacrylverbindungen, Polyvinylverbindungen, Polyestern, Gummi, Casein- und Siliconharzen, ferner Papier oder Textilfasern aus Cellulose, Cellulosekthern, Celluloseestern, Polyamiden oder Polyurethanen, die mit den in Anspruch 1 genannten Pigmenten gefärbt oder bedruckt werden sind.

6. Verwendung der in Anspruch 1 genannten Dispersopigmente zum Färben bzw. Bedrucken von Lacken, Lackbildnern, Lösungen und Produkten aus Acetylcellulose, natürlichen Harzen oder Kunstharzen, Polystyrol, Polyclofinen, Polyacrylverbindungen, Polyvinylverbindungen, Polyestern, Gummi, Casein- oder Siliconharzen, ferner Papier oder Textilfasern aus Cellulose, Cellulosekthern, Celluloseestern, Polyamiden oder Polyurethanen.